

(d)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323396

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl. C11D 13/20

C11D 11/04

C11D 17/06

G03G 9/08

(21)Application number : 10-253763

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 08.09.1998

(72)Inventor : SAWADA KOHEI  
NAKAMURA SHINJI  
ONODERA SHO

(30)Priority

Priority number : 09247211	Priority date : 11.09.1997	Priority country : JP
10 72813	20.03.1998	JP
10 72815	20.03.1998	JP
10 72816	20.03.1998	JP

(54) FINE METALLIC SOAP PARTICLE, PREPARATION THEREOF, AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide fine metallic soap particles which have a very minute particle size, narrow particle size distribution and a low content of large size particles, a simple and efficient preparation process therefor, a toner comprising the fine metallic soap particles, and a cleaning assistant for image recording devices, particularly electrophotographic copying machines.

SOLUTION: Fine metallic soap particles which have an average particle size of  $<4 \mu\text{m}$  upon production of the fine particles and contain particles of  $>10 \mu\text{m}$  in an amount of 4 wt.% or less based on the total particles. In the production of the particles, an aqueous solution (a) containing 0.001-20 wt.% of a 4-30C fatty acid alkali metal salt or ammonium salt is mixed with an aqueous solution or dispersion (b) containing 0.001-20 wt.% of an inorganic metallic salt at a temperature below the crystal transition initiation temperature of the produced metallic soap to prepare a metallic soap slurry, which is then dried at a temperature below the crystal transition initiation temperature of the metallic soap.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office







II.

溶剤として用いた場合、水に対する溶解度が低く、水質硬度が低くなり、生物活性が低下する。本実験においては、(a)成分である脂肪酸水溶液中の上記防腐剤のナトリウム塩又はアンモニウム塩の含有量は0.001~20重量%の範囲で決定される。この含有量が0.001重量%未満では、得られる金属石鹸量が反応液量に対して著しく低くなるため、生えたい効果が得られず、現実的に大々量を製造することは困難である。得られる金属石鹸の量とその価値などを考慮すると、水溶液の上記防腐剤のナトリウム塩又はアンモニウム塩の好ましい含有量は、0.5~15重量%の範囲である。

〔0016〕本発明の (b) 成分の無機金属塩の水溶液又は又は分散液の調製に用いられる無機金属塩の例として、は、カルシウム、バリウム及びマグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩あるいは炭酸塩など、あるいは、チタン、亜鉛、銅、マンガン、コバルト、アルミニウム、水銀、鉛、鉄、アルミニウム、ニッケル及び鉛などの金属の塩化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩あるいは炭酸塩を用いてよく、二種以上の金属を組合わせて用いてもよい。本発明において、(b) 成分である無機金属塩の水溶液又は分散液中の上記無機金属塩の含有量は、0.001~20重量%の範囲で規定される。この含有量が、0.001重量%未満では、得られる金属石鹸が反に溶量に対して著しく低くなるため、生産効率も、実用的でない。また、20重量%を超えると、得られる金属石鹸粒子の平均粒径が大幅に大きくなるおそれがある。得られる金属石鹸の粒径及びその分布などをも考慮すると、水溶液又は分散液中の上記無機金属塩の好ましい含有量は、0.01~10重量%の範囲である。

【0017】特配（a）成分及び（b）成分の割合に用いられるものではない。一般的には使用され、あるいは用いられることは特に開示はなされていないが、イオン交換水、不揮発性油、界面活性剤、香料、着色料などのように、金属イオンなどの微量の少ないものが好ましい。本発明においては、前記（a）成分と（b）成分との割合割合は、特に制限はなく、状況に応じたものであってもよいが、通常は、 $\frac{(a)}{(b)}$  の値を調整すればよく、通常の（a）成分中の脂肪酸塩当量比が0.9～1.1の範囲内となるように選ぶのが好ましい。その当量比が上記範囲を超えると反応原料が多くなり、その除去工程が増加する可能性がある。残存不純物を少なくするために、該当量比は0.95～1.05の範囲が好ましい。

【0018】本発明の方法における製造装置としては、(a)成分及び(b)成分を別々に混合機内に供給し混合できるものが好ましく、特に(a)成分と(b)成分とを別々にできる限り高速に混合機内に供給し混合でき

には、各種溶液（あるいは、各種溶媒）を、それぞれ別方向から混合槽へ注入して各溶液（あるいは分散液）を混合するのと同時に、混合槽における混合物を系外に排出するのが有利であり、この操作における装置としては、より効率よく（a）成分及び（b）成分を、（a）成分と（b）成分の生成後において、未反応の脂肪族のアルカリ金属量又はアンモニウム量が残存する場合は、混合槽から（a）成分と（b）成分とを分離して抽出し、0.001～1.5重量%の無機金属塩を含む有機溶剤又は分散液を混合する事で完全に（a）成分と（b）成分の脂肪族の脂肪族のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を、金属石鹼に反応させる事が出来る。本発明においては、（a）成分と（b）成分は、生成する金属石鹼の極品塩の融点（融解開始温度）以下、好ましくは該極品塩の融解開始温度より5℃以上高い温度で混合する事が必要である。ここで、結晶化の融解開始温度とは、金属石鹼の結晶性が変化し始める融点のことであり、例えば図3のジシクステアラート（a）成分と（b）成分の示す熱分析による吸収グラフにおいて、吸収開始前（a）成分の融点の延長線Aと、吸収開始後の勾配の延長線Bとの交点を極品塩の融点として、ジシクステアラートの融点（融解開始温度）は100℃である。図4のカルシウム塩の融点（融解開始温度）は94℃、図5のマグネシウムステアラートでは73℃である。実際の混合時の温度は、得られる金属石鹼の指印融点及び金属の揮発により異なる。例えば、例えばカルシウムステアラートの製造の場合70℃～94℃が好ましい。70℃未満の温度で反応を行うと、（a）成分内の原料の溶解度が低下し、目標物質は得られないが、最終的に得られる金属石鹼が反応溶媒量に対して低く生産効率が悪い。94℃を超える温度で反応を行うと、金属石鹼の微細粒子同士の凝結が起こり、母液の粘度が高くなる可能性がある。

[0091] 本発明においては、このようにして得られた金硫化物スラリーは、一般的に用いられる濾過装置を金硫化物を使用して金硫化物ケーキと濾渣に分離する。この金硫化物ケーキは、不純物を溶解させ下すために、還元水などで充分洗浄される。その後、乾燥処理は、得られた金硫化物ケーキの結晶部を移動開始温度以下好ましくは $-5^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度で行う。具、例えば、金硫化物の結晶部を移動開始温度より $5^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度で行う。具、例えば、金硫化物の結晶部を移動開始温度より $5^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度で行う。具、例えば、金硫化物の結晶部を移動開始温度より $5^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度で行う。具、例えば、金硫化物の結晶部を移動開始温度より $5^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度で行う。

程が大きくなるおそれがある。金属石鹸ケーキの乾燥処理は、常圧で行ってもよいが、効率的に乾燥するため、真空乾燥や減圧乾燥を行ってもよく、場合により、減圧乾燥や真空乾燥を行ってもよく、あるいは溶解点溶剤などで金属石鹸ケーキを洗淨処理し

13  
後、得られた金属石炭ケーキを乾燥してもよい。この  
際、用いられる低沸点溶剤としては、金属石炭から水を効  
果よく除去しうるものが好ましく、例えばメタノール、  
エタノール、アセトン及び塩化メチレンなどが挙げられ

[0020] このようにして、平均粒径が  $4\ \mu\text{m}$  以下で、かつ、 $1.0\ \mu\text{m}$  よりも大きな粒径の粒子の全体に含有量が4質量%以下であることを特徴とする金属溶融後粒子であり、さらに、 $R_C - R_A$  が  $3\ \mu\text{m}$  以下、 $R_D - R_B$  が  $6\ \mu\text{m}$  以下の金属石炭酸粒子、及び/又は  $R_D - R_B$  が  $6\ \mu\text{m}$  以下の金属石炭酸粒子の形状、断面形状、針状、球状、塊状あるいは球状とその他の粒子形状を有し、さらにそれらの層状あるいは樹状の2次集塊物、又は無定型の2次集塊物として得られ、なおここで得られる金属石炭酸粒子の平均粒径や、5層は、乾燥処理後に測定したものであり、粒径や分級を行っていないものである。

トナナ(10021) 次に、数金属石版を電子写真複写機用トナナ組成物(現像剤)に使用する場合について詳細に説明する。本発明の金属石版は微粉粒子をトナナ組成物に含有させ、本発明のトナナ組成物を調製することにあつて、特にその方法は限定しないが、通常トナナ組成物の製造に用いられるように用いられている添加剤の含有方法と適用して良し。例えば、トナナ粒子作成前又は作成中に金属石版を添加するなどの方法を用いることが出来る。本発明においてトナナに金属石版を添加して使用する際、トナナに対する添加量は特に規定しないが、一般的に使用される金属石版の微粉量の範囲で規定してよい。具体的にはトナナ用糊剤に対する1~50重量%、特に好ましくは0.5~30重量%、最も好ましくは5~30重量%である。2種類以上の金属石版を併用して使用する場合は、2種類以上の金属石版が全体で上述の範囲となる。

【0022】トナーの現像方法は、乾式及び湿式のいずれであっても良い。さらに乾式現像方式の場合は、所謂2成分方式、非磁性1成分系現像方式を用いる方式、磁性1成分系現像方式を用いる方式、磁性1成分系現像方式を用いる方式など、既知の任意の乾式現像方式で良い。トナー用樹脂は、特に限定されないが、一般的に150℃〜200℃程度の軟化点を有するものが用いられ、具体的には、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂及びビニルエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂及びビニルエーテル系樹脂などが挙げられる。

【0023】トナー用樹脂に添加される金属石炭以外の添加剤としては、一般的に用いられるものが使用できる。例えばばラフィンワックス及びマイクロクリスタリンワックス等に代表される石油系などの炭化水素。

アルアルコール、バルミチアルアルコール、ステアリルアルコール、アラキルアルコール及びベヘニルアルコールに代装せられる脂質アルコール類、ドデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、アラキン酸、ベ

[illegible][illegible]

ブロッツ及び酸化銅などの通電性付与剤などは添加される。  
〔0024〕本発明において、トナーに金属粉末を添加して使用する際、使用するトナーはモノクロ用又はカラー用トナーである。トナーに用いられる着色剤としては、従来からトナー用着色剤として使用されてきた黒色顔料、例としてカーボンブラック、酸化銅、二酸化チタン、カーボンブラック、活性炭、非磁性フェニキス及びマタサイトなどが挙げられる。黄色顔料としては、黄

シネ  
鉛、亜鉛、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、ネー  
ルファストイエロー、ニッケルサタンイエロー、ネー  
ルスイエロー、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー  
-G、ハンザイエロー-10G、ベンジンイエロー-G、  
ベンジンイエロー-GR、キズリンイエロー-レーキ、パ



原料 1	1-(1) パラベンチン酸カリウム 1-(2) スチレンアクリレート 1-(3) スチレンアクリレートモノマー 1-(4) スチレンアクリレート 1-(5) オレフィンアクリレート 1-(6) 水酸基付アクリレート 1-(7) アクリルアクリレート 1-(8) スチレン酸 2-(1) 硬脂酸 2-(2) 硬脂酸カリウム 2-(3) 硬脂酸モノキシウム 2-(4) 硬脂酸 2-(5) 硬脂酸カリウム 2-(6) 水酸化ナトリウム 2-(7) 水酸化カルシウム
原料 2	

10

		(a)成分			(b)成分		
		原料1	温度 (℃)	湿度 (重量%)	原料2	温度 (℃)	湿度 (重量%)
实施例	1	1-(1)	80	1	2-(2)	80	0.5
	2	1-(2)	85	0.5	2-(1)	85	0.2
	3	1-(2)	85	5	2-(1)	85	3
	4	1-(2)	85	10	2-(1)	85	3
	5	1-(3)	75	2	2-(5)	75	0.5
	6	1-(4)	75	10	2-(4)	75	3
	7	1-(6)	80	12	2-(6)	80	1
	8	1-(1)	80	0.005	2-(1)	80	0.005
	10	1-(2)	90	14	2-(1)	80	8
	11	1-(7)	70	0.03	2-(3)	70	0.01
比较例	1	1-(2)	80	5	2-(1)	80	2
	2	1-(2)	80	30	2-(1)	80	25
	3	1-(5)	80	5	2-(3)	80	3
	4	1-(2)	80	15	2-(1)	80	25
	5	1-(6)	70	—	2-(7)	20	—

第2版-1

[0035]

【表3】  
第2卷-2

試料番号	混合条件		乾燥条件 温度 ℃	圧力 kg/cm <sup>2</sup>	結晶化率 (%)
	混合方法	混合比 [A/(A+B)]			
1	A	0.90	70	常圧	73
2	A	1.00	90	常圧	100
3	B	0.95	90	常圧	100
4	B	1.05	50	減圧	145
5	A	0.95	70	常圧	106
6	A	0.98	60	常圧	89
7	B	0.95	70	減圧	103
8	B	1.10	80	減圧	100
9	A	0.98	80	常圧	100
10	A	1.02	100	常圧	100
11	B	0.95	65	減圧	73
1	B	0.98	110	常圧	100
2	A	0.98	80	常圧	100
3	B	1.00	70	常圧	73
4	混合方法	0.98	110	常圧	94
5	混合方法	—	—	—	—

(11) 特開平11-323396

20

(a) 成分及び (b) 成分をバイブラインホモミキサ内に別々に供給し、バイブラインホモミキサーから出される混合溶液を受け容器に投入した。各溶液の流量は、2 リットル/分程度の 6 mm のタービン型噴嘴を 350 r/min で回転させた。第 2 表に示す濃度に調整した。

(a) 成分及び (b) 成分をバイブラインホモミキサ内に別々に供給し、バイブラインホモミキサーから出される混合溶液を受け容器に投入した。各溶液の流量は、2 リットル/分程度の 6 mm のタービン型噴嘴を 350 r/min で回転させた。第 2 表に示す濃度に調整した。

【0032】 比較例4~5  
第1表に示す原料1及び原料2を用いて、(a)成分及び(b)成分を調製した。(a)成分及び(b)成分における原料1及び原料2の濃度を第2表に示す。さらに、上記(a)成分及び(b)成分を用いて、下記の複分解法及び溶融法により金属石炭微粒子を得た。この重合時の温度、混合方法及び(b)成分中の無機金属塩に対する(a)成分中の脂肪酸塩の当量比(a/b)を第2表に示す。

とく比較例4：現分法による直径65センチのタービン羽根を、  
有する種枠装置付きの2リットルの受け容器を用意し、  
タービン羽根を350 r.p.m で回転させた。この受け容  
器に第2表に示す(a)成分を投入し、第2表に示す液  
温に調整した。次に、この受け容器に第2表に示す  
(b)成分を、30分かけて滴下した。金量仕込み終了  
後、反応時の温度や液温より10分間熟成し、反応を待機さ  
せた。次に、このようにして得られた金属石鹸スラリー  
を濾過し、得られた金属石鹸ケーキを2回水洗し、酸い  
で第2表に示す溶媒を用いて洗浄した。得られた洗浄後  
の金属石鹸ケーキを、第2表に示す乾燥条件にて乾燥  
し、金属石鹸微粒子を得た。さらに金属石鹸微粒子の結  
晶状態をX線回折法で調べ、第2表に示す。

とく比較例5：溶媒は、反応性物質を混練可能な焼酎装置が付いた1リットルの密閉可能な反応容器を用意し、第2表に示す(a)成分を50gを反応容器に投入し、焼いて焼酎装置を50rpmで回転させ、第2表に示す濃度に調整した。次に、この反応容器に第2表に示す(b)成分を68g、及び(a)成分に対して2重量%の水を投入し、反応器を密閉した。焼酎装置を回転させながら180分間反応を行い、反応を締結させた。次に、このようにして得られた金属石鹸粉末をミキサーにて十分に粉砕し、得られた金属石鹸粉末を予備寸法45 $\mu$ mのJIS標準ふるいを用いて分級を行い、金属石鹸微粒子を得た。

微粒子を得た。

61

種物が誘電体か否かならなり、文字電極又は針電極などにより、誘電性液体の表面に形成される形式の静電配設装置及び像受媒体として、該誘電性液体を結晶相中に分散した感電性体を用い、該感電性体と結晶相との摩擦音を付与して磁気増像を形成し、該増像を磁性現象利用により現像する形式の磁気配設装置にも適用される。本発明のクリーニング助剤は、該電子板互用鏡筒用トナー組成物と併用して用いる事が出来る。特にその含有方法と規定しないが、通常用いられている添加剤の含有方法と通用して良い。例えば、トナー粒子形成前又は作成中にクリーニング助剤を添加するか、又はトナー粒子を作成した後、クリーニング助剤をブレンドするなどの方法を用いることが出来る。上記トナー組成物は本発明に用いられる他のクリーニング助剤並行設置と併用して用いることが出来る。本発明に使用するクレーニング助剤をトナーに添加して使用する際、トナーに対する添加量特に規定しないが、一般的に使用されるクリーニング助剤の添加量を用いて良い。具体的にはトナー用桶単位毎の添加量として $2 \sim 50$ 重量%であり、さらに乾式現像方式の場合は、所謂2成分系現像液を用いる方式、湿性1成分系現像液を用いる方式、非乾式1成分系現像液を用いる方式など、既知の任意の乾式現像方式で良い。

【0031】  
【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明する。

実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 3

第 1 表に示す原料 1 及び原料 2 をそれぞれ水に溶解し、

(a) 成分及び (b) 成分を調製した。(a) 成分及び (b) 成分における原料 1 及び原料 2 の換量を第 2 表に示す。さらに、金属含有率 1 量が 500 g となるように、上配 (a) 成分及び (b) 成分を、下配の混合方法 A 又は混合方法 B にそれぞれ混合した。この混合時の温度、混合方法及び (b) 成分中の無機金属塩に対する (a) 成分中の脂肪族塩の当量比 ( $a/b$ ) を第 2 表に示す。

度に同方法A→直徑6センチのタービン鄂根を有する炭種を置き、2リットルの受け容器を用意し、タービン鄂根を350 r.p.m.で回転させた。この受け容器に、第2表に示す濃度の硝酸とした(a)成分及び(b)成分2取を、別方向から同時に投入した。なお、全量仕込み終了後は、10秒以内で脱酸し、反応を維持させた。次に、脱酸状態として得られた金属石鹸をスラリーを通過し、得られた金属石鹸ケーキを回収水洗し、続いて第2表に示す溶媒を用いて洗浄した。得られた洗浄後の金属石鹸ケーキを、第2表に示す乾燥条件にて乾燥し、金属石鹸酸化物を得た。さらに金属石鹸酸粒子の結晶形移動開始温度を第2表に示す。

＜配合方法B＞定置ポンプにて（a）成分及び（b）成



【0036】電子顕微鏡を用いた粒子形状の測定は、  
のようにして得られた金属石炭微粒子の粒子状態を顕微  
鏡的に観察するため、各金属石炭微粒子の電子顕微鏡写真  
を撮影した。電子顕微鏡として、日立型Scanning  
g Electron Microscope (SE  
M) S-2100Aを用いた。実施例3にて作成した金  
属石炭微粒子の2000倍、5000倍及び15000  
倍拡大時の撮影結果をそれぞれ、図7、図8及び図9に  
示す。また、比較例4にて作成した金属石炭微粒子の2  
000倍拡大時の撮影結果を図10に示す。

表3-1  
第3表-1

	スライヤ中の 金属石炭含有率 (重量%)		金属石炭 収率 (%)	
	1	2	3	4
実 例	2.01	0.31	1.8	100
比 較 例	3.53	17.8	100	100
比 較 例	5.62	28.1	100	100
比 較 例	5.96	4.8	99	99
比 較 例	5.96	29.9	99	99
比 較 例	7.30	8.5	98	98
比 較 例	8.78	44.0	99	99
比 較 例	9.004	0.02	98	98
比 較 例	10.1074	53.2	99	99
比 較 例	11.001	0.047	98	98
比 較 例	1.353	17.6	100	100
比 較 例	2.330	115.8	100	100
比 較 例	3.86	19.3	99	99
比 較 例	4.1332	88.8	100	100
比 較 例	5	580	90	90

【0038】

【表5】

第3表-2に各収率サンプルの平均粒径 ( $\mu$   
m)、 $R_A$  ( $\mu$ m)、 $R_B$  ( $\mu$ m)、 $R_C$  ( $\mu$ m)、 $R$   
D ( $\mu$ m)、 $R_C - R_A$  ( $\mu$ m)、 $R_D - R_B$  ( $\mu$   
m)、及び10  $\mu$ mよりも大きな粒径を有する粒子の全  
体に対する含有率 (%) を示す。第3表-3に各収率サ  
ンプルに対する含有率 (%) を示す。第3表-3に各収率サ

表3-2  
第3表-2

	最小粒径から全粒径に対する含有率 (%) で粒子 の大きさの相対割合					$R_A - R_B$ ( $\mu$ m)	$R_B - R_C$ ( $\mu$ m)	$R_C - R_D$ ( $\mu$ m)	$R_D - R$ ( $\mu$ m)	$R - R_A$ ( $\mu$ m)	$R - R_B$ ( $\mu$ m)	$R - R_C$ ( $\mu$ m)	$R - R_D$ ( $\mu$ m)	$R - R$ ( $\mu$ m)
	30% ( $R_A$ : $\mu$ m)	50% ( $R_B$ : $\mu$ m)	70% ( $R_C$ : $\mu$ m)	90% ( $R_D$ : $\mu$ m)	100% ( $R$ : $\mu$ m)									
1	1.5	0.18	1.32	2.30	3.53	1.81	2.21	0	0	0	0	0	0	0
2	0.8	0.50	0.59	0.95	3.20	0.45	2.51	0	0	0	0	0	0	0
3	1.4	0.82	1.48	2.44	3.04	1.62	2.16	0	0	0	0	0	0	0
4	1.8	1.04	1.91	2.77	4.28	1.73	2.38	0	0	0	0	0	0	0
5	1.7	1.00	1.82	2.68	3.70	1.85	1.87	0	0	0	0	0	0	0
6	2.0	1.41	2.10	2.31	4.34	1.50	2.18	0	0	0	0	0	0	0
7	1.8	1.07	1.82	2.16	4.19	1.69	2.27	0	0	0	0	0	0	0
8	2.1	1.45	2.30	2.88	4.47	1.51	2.27	0	0	0	0	0	0	0
9	0.6	0.47	0.82	0.83	2.05	0.38	2.33	0	0	0	0	0	0	0
10	3.1	1.75	3.00	3.24	8.32	1.49	0.92	0	0	0	0	0	0	0
11	1.2	0.73	1.30	2.15	3.32	1.53	2.07	0	0	0	0	0	0	0
12	4.2	2.10	3.73	5.83	9.90	3.35	0.17	5	5	5	5	5	5	5
13	0.5	2.44	3.93	6.11	17.31	3.37	13.83	12	12	12	12	12	12	12
14	0.5	1.81	3.13	5.04	6.12	3.17	12.09	10	10	10	10	10	10	10
15	0.5	2.24	3.26	5.78	20.02	3.52	15.30	21	21	21	21	21	21	21
16	1.5	8.10	12.45	18.12	38.80	9.33	24.33	0	0	0	0	0	0	0

【0039】

【表6】

表3-3  
第3表-3

	金属石炭微粒子の収率 (%)									
	0.34 $\mu$ m	0.66 $\mu$ m	1.01 $\mu$ m	3.73 $\mu$ m	5.27 $\mu$ m	10.55 $\mu$ m	31.10 $\mu$ m	42.21 $\mu$ m	42.21 $\mu$ m	42.21 $\mu$ m
1	2.3	22.8	43.7	89.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
2	11.5	48.8	74.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	4.0	21.2	40.2	89.3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
4	2.5	14.1	29.3	92.2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
5	2.7	15.2	30.5	95.3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
6	2.4	8.9	18.4	91.7	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
7	2.0	14.1	28.3	92.3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
8	2.1	8.1	18.5	90.4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
9	12.3	65.3	82.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
10	1.9	8.5	17.2	54.3	78.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
11	3.4	22.3	43.8	89.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
12	2.1	8.3	16.6	50.0	61.8	89.8	100.0	100.0	100.0	100.0
13	1.2	5.5	11.4	48.8	64.6	87.9	100.0	100.0	100.0	100.0
14	1.1	7.8	15.3	59.4	71.8	80.3	89.2	100.0	100.0	100.0
15	0.5	2.3	5.2	35.3	58.1	80.2	89.7	100.0	100.0	100.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	13.5	43.3	80.3	100.0	100.0

【0040】粒度分布測定の結果から、実施例1〜10

は、比較例1〜5と比較して明らかに収率が低い上、平  
均粒径が低く、かつ粒径分布が狭いことが確認できる。  
また、電子顕微鏡の撮影結果から明らかに、従来の  
金属石炭 (図1.0) と比較して、本発明の金属石炭

(図7、図8及び図9) は明らかに大粒径粒子が存在せ  
ず、粒子が非常に微細であり、かつ粒径分布が均一であ  
ることがわかる。次に、該金属石炭微粒子を電子顕微  
鏡用トナーに使用する場合の実施例を示す。本発明の実  
施例、及び比較例に使用されるトナーの製造例を以下に挙  
げる。

<製造例1>ポリエステル樹脂 (軟化点85℃) 95重  
量部、カルナウワワックス5重量部及びカーボンブラック  
8重量部にグロシニング剤3重量部を溶解し、冷却後ハ  
ンマーを用いて粗粉砕し、つづいてエアージェット  
方式による微粉砕機で微粉砕した。得られた微粉砕品を  
分級して、平均粒径9  $\mu$ mとした。本粒子100重量部  
に対して、酸化チタン微粉末 (平均粒径0.02  $\mu$ m)  
1重量部を添加混合して1成分系磁性トナー粒子を得  
た。

<製造例2>温度計、検出機を備えたオートクレープ中  
に、ジメチルテレフタレート94重量部、ジメチルイ  
ンフタレート95重量部、エチレンジグリコール89重量  
部、ネオペンチルグリコール80重量部及び硝酸亜鉛  
0.1重量部を仕込み、120℃〜230℃で120分  
間加熱してエステル交換反応を行った。次いで5-ナ  
トリウムスルホン化樹脂8.4重量部を加え、220  
〜230℃で60分間反応させ、更に250℃で昇  
温した後、系の圧力を1〜10mmHgとして60分間反  
応を続けた結果、共重合ポリエステル樹脂化分散液を得  
た。上記ポリエステル分散液1リットルにホバワ  
ックスのエマルジョン (固形分30%) を30ml加え  
たものを40℃に加熱したMgSO<sub>4</sub> (0.2%) 水溶  
液2リットルに十分攪拌しながら約30分間で滴下し速  
乾操作を行った。さらに30分間の温度で保通し、常

温まで冷却した。得られた微細型内包ポリエステル樹脂

粒子の水系分散液を100g、C. I. ディスパーズ・  
イエロー64を3g、各々ステンレススチール製ポット  
に仕込み、常温から3℃/分の昇温速度にて130℃ま  
で昇温し、130℃にて60分間保持した後、常温まで  
冷却した。得られた染色粒子を濾過、洗浄し、スプレー  
ドライヤーにて乾燥し、イエローに着色された樹脂粒子  
を得た。以下、それぞれマゼンダとしてC. I. ディスパー  
ズ・レッド92、シアンとしてC. I. ディスパー  
ズ・ブルー60を用いて同様にそれぞれマゼンダ、シア  
ンに着色された樹脂粒子を得た。得られた染色樹脂粒子  
100gに対し、シリカを1g配合し、イエロートナ  
ー、マゼンタトナー及びシアントナーを得た。得られた  
イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー各5  
0gに、シリコンコンクリートフェライトビーズ100g  
を混合し、2成分系トナーとした。

【0041】実施例12〜16及び比較例6〜13  
製造例1及び製造例2において作成したトナーに、本発  
明の金属石炭を添加し、ミキサーにて均一に混合した。  
これらのトナー組成物を検出機に充填して画像出しを  
行い、画像出力時の印刷物の状態について評価した。次  
に、複写機内にランニングテスト時の印刷安定性、及び  
ランニングテスト終了時の印刷物の状態、複写機内の像  
相持体の表面の磨耗状態、像相持体のクリーニング状態に  
ついて評価した。さらに、評価に用いた各トナー組成物  
における高湿度保持時のブロッキング性について評価し  
た。

実施例12

製造例1において作成したトナー100重量部に、平均  
粒径が1.3  $\mu$ mであり、粒径10  $\mu$ m以上の粒子を含  
有しない、 $R_C - R_A$  が1.5  $\mu$ m、及び $R_D - R_B$   
が2.2  $\mu$ mであるジメチルテレフタレートと1重量部混  
合した。市販のモノクロ複写機 (キヤノン製LBP40  
4G) に前記トナー組成物を装填し、画像出しを行った  
ところ、高湿度状態で印刷汚れのない、鮮明な画像がえ

られた。さらに、2000枚のランニング後において、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持された。また、前記トナー組成物を60℃条件にて2ヶ月間放置したところ、トナー組成物のブロッキングは確認されなかった。その後このトナー組成物の画像出しを行ったところ、放電前と同様の、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。

#### 実施例13

製造例13において作成したトナー100重量部に、平均粒径が1.8 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が1.73 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が2.38 $\mu$ mであるカルシウムミリスチレート/カルシウムステアレート(1:1)配合品を1重量部添加した。市販のモノクロ複写機(キヤノン製LBP404G)に前記トナー組成物を装し、画像出しを行ったところ、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。さらに、2000枚のランニング後において、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持された。また、前記トナー組成物を65℃条件にて1ヶ月間放置したところ、トナー組成物のブロッキングは確認されなかった。その後このトナー組成物の画像出しを行ったところ、放電前と同様の、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。

#### 10042] 実施例14

製造例14において作成したトナー100重量部に、平均粒径が2.0 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が1.50 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が2.18 $\mu$ mであるバリウムステアレート/ジノキスアレート(3:1)配合品を0.5重量部添加した。市販のモノクロ複写機(キヤノン製LBP404G)に前記トナー組成物を装し、画像出しを行ったところ、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。さらに、2000枚のランニング後において、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持された。前記トナー組成物を60℃条件にて1ヶ月間放置したところ、トナーのブロッキングは確認されなかった。その後このトナー組成物の画像出しを行ったところ、放電前と同様の、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。

#### 実施例15

製造例15において作成した各カラートナー100重量部に、平均粒径が0.8 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が0.45 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が2.51 $\mu$ mであるマグネシウムステアレート/カルシウムステアレート(2:1)配合品を1重量部添加した。市販のカラー複写機(HITACH HT-4551-11)に前記トナー組成物を装し、画像出しを行ったところ、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。さらに、2000枚のランニング後においても、像担持体表面が損なわれず、かつ

良好なクリーニング状態が維持された。前記トナー組成物を50℃条件にて1ヶ月間放置したところ、トナー組成物のブロッキングは確認されなかった。その後このトナー組成物の画像出しを行ったところ、放電前と同様の、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。

#### 10043] 実施例16

製造例16において作成した各カラートナー100重量部に、平均粒径が1.7 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が1.66 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が1.87 $\mu$ mであるジノキスアレート/トナー10重量部添加した。市販のカラー複写機(HITACH HT-4551-11)に前記トナー組成物を装し、画像出しを行ったところ、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。さらに、2000枚のランニング後においても、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持された。前記トナー組成物を50℃条件にて1ヶ月間放置したところ、トナー組成物のブロッキングは確認されなかった。その後このトナー組成物の画像出しを行ったところ、放電前と同様の、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。

#### 比較例6

製造例16において作成したトナーを市販のモノクロ複写機(キヤノン製LBP404G)に装し、2000枚のランニングテストを行ったところ、1000枚ごろからフィルムミリングが生じ、5000枚後には地肌汚れを起し、画像度の悪い状態に達しない画像であった。ランニングテスト終了後において像担持体表面の状態を確認したところ、良好なクリーニング状態が維持されていた。

#### 10044] 比較例7

製造例17において作成したトナー100重量部に、平均粒径が4.5 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が3.17 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が12.99 $\mu$ mであるジノキスアレート/トナー1重量部添加した。市販のモノクロ複写機(キヤノン製LBP404G)に前記トナー組成物を装し、2000枚のランニングテストを行ったところ、15000枚ごろから地肌汚れが生じ、画像度の悪い状態に達しない画像であった。ランニングテスト終了後において像担持体表面の状態を確認したところ、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持されていた。

#### 比較例8

製造例18において作成したトナー100重量部に、平均粒径が5.1 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が3.67 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が13.83 $\mu$ mであるカルシウムミリスチレート/ジノキスアレート(1:1)配合品を3重量部添加した。市販のカラー複写機(HITACH HT-4551-11)に前記トナー組成物を装し、画像出しを行ったところ、高画像状態で地肌汚れのない、鮮明な画像がえられた。さらに、2000枚のランニング後においても、像担持体表面が損なわれず、かつ

に、平均粒径が5.3 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が3.61 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が13.01 $\mu$ mであるジノキスアレート/ジノキスアレート(2:1)配合品を1重量部添加した。市販のカラー複写機(HITACH HT-4551-11)に前記トナー組成物を装し、2000枚のランニングテストを行ったところ、7500枚ごろからフィルムミリングが生じ、9500枚後には地肌汚れを起し、画像度の悪い状態に達しない画像であった。ランニングテスト終了後において像担持体表面の状態を確認したところ、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持されていた。また、前記トナー組成物を60℃条件にて2週間放置したところ、トナー組成物の一部にブロッキングが生じた。

#### 比較例13

製造例13において作成した各カラートナー100重量部に、平均粒径が8.5 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が6.12 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が18.41 $\mu$ mであるバリウムステアレート/カルシウムステアレート(4:1)配合品を0.5重量部添加した。市販のカラー複写機(HITACH HT-4551-11)に前記トナー組成物を装し、2000枚のランニングテストを行ったところ、5000枚ごろからフィルムミリングが生じ、2000枚後には地肌汚れを起し、画像度の悪い状態に達しない画像であった。ランニングテスト終了後において像担持体表面の状態を確認したところ、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持されていた。また、前記トナー組成物を60℃条件にて2週間放置したところ、トナー組成物の一部にブロッキングが生じた。

#### 10047] 実施例17〜22及び比較例14〜21

次に、炭金黒石炭微粒子を電子複写機用クリーニング剤に使用する場合の実施例を示す。また、実施例に用いる装置としては、特開平7-160165に記載される、図5に示した概念図に基づく画像形成装置を採用した。

#### 実施例17

平均粒径が1.3 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が1.51 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が2.21 $\mu$ mであるジノキスアレート/トナー1重量部添加した。市販のカラー複写機(HITACH HT-4551-11)に前記トナー組成物を装し、2000枚のランニングテストを行ったところ、8000枚ごろからフィルムミリングが生じ、11000枚後には地肌汚れを起し、画像度の悪い状態に達しない画像であった。ランニングテスト終了後において像担持体表面の状態を確認したところ、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持されていた。また、前記トナー組成物を60℃条件にて2週間放置したところ、トナー組成物の一部にブロッキングが生じた。

#### 比較例12

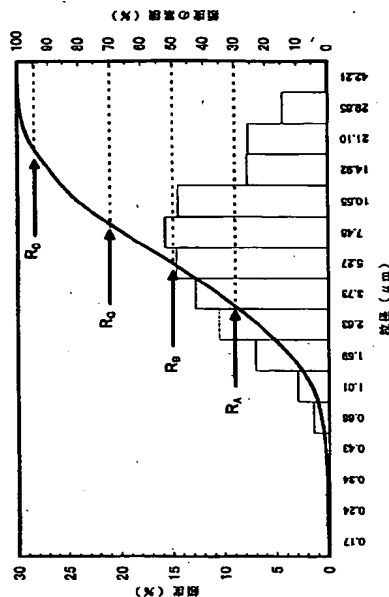
製造例22において作成した各カラートナー100重量部に、平均粒径が1.3 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が1.51 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が2.21 $\mu$ mであるジノキスアレート/トナー1重量部添加した。市販のカラー複写機(HITACH HT-4551-11)に前記トナー組成物を装し、2000枚のランニングテストを行ったところ、8000枚ごろからフィルムミリングが生じ、11000枚後には地肌汚れを起し、画像度の悪い状態に達しない画像であった。ランニングテスト終了後において像担持体表面の状態を確認したところ、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持されていた。また、前記トナー組成物を60℃条件にて2週間放置したところ、トナー組成物の一部にブロッキングが生じた。

#### 比較例12

製造例22において作成した各カラートナー100重量部に、平均粒径が1.3 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子を含む、 $R_C-R_A$ が1.51 $\mu$ m、及び $R_D-R_B$ が2.21 $\mu$ mであるジノキスアレート/トナー1重量部添加した。市販のカラー複写機(HITACH HT-4551-11)に前記トナー組成物を装し、2000枚のランニングテストを行ったところ、8000枚ごろからフィルムミリングが生じ、11000枚後には地肌汚れを起し、画像度の悪い状態に達しない画像であった。ランニングテスト終了後において像担持体表面の状態を確認したところ、像担持体表面が損なわれず、かつ良好なクリーニング状態が維持されていた。また、前記トナー組成物を60℃条件にて2週間放置したところ、トナー組成物の一部にブロッキングが生じた。



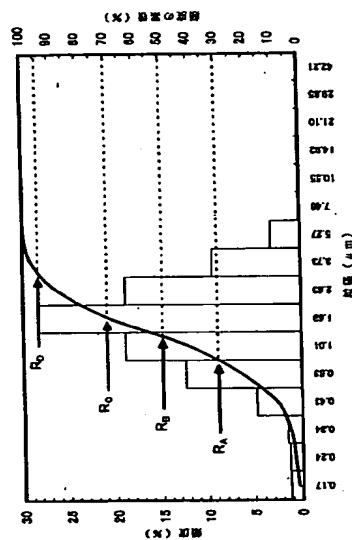
【図2】



35  
 伴うに結晶形成成分の微細化、及び焼結度の増進化に伴う焼結用添加剤の微細化などに極めて有用である。本発明の製造方法により、著しく微細かつ粒度分布の狭い金属石炭酸微粒子を容易に、効率よく製造する事ができる。さらに、金属石炭酸を含有する電子顕微鏡用トナーは、電子写真複写機内の像担持体表面を損なわず、トナーの耐ブロッキング性、トナーの流動性、トナーの像担持体からの脱離性を向上させ、かつ像担持体に対して十分な可塑像を形成し、像担持体に付着したトナーのクリーニング性能を向上させることが出来る。また、金属石炭酸を含有する電子顕微鏡等の画像記録装置用クリーニング剤を用いれば、特定の粒径を有する金属石炭酸を像担持体に直接塗布するなどの方法を採用することにより、電子写真複写機内の像担持体表面を損なわず、かつトナーの像担持体からの脱離性を向上させ、像担持体に付着したトナーのクリーニング性能を向上させることが出来る。

【図面の簡単な説明】  
 【図1】 本発明の金属石炭酸（ジungkステアレート）の粒度分布及び粒度累積を示すグラフである。

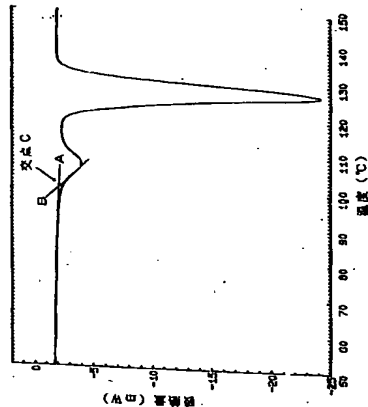
【図1】



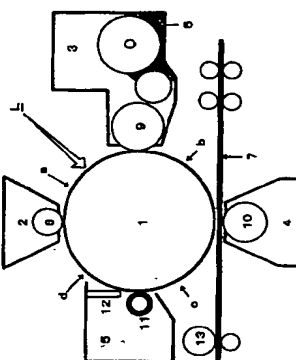
【図2】 従来の金属石炭酸ジungkステアレート）の粒度分布及び粒度累積を示すグラフである。  
 【図3】 ジungkステアレートの結晶転移開始温度を求めるための示差熱分析による熱吸収グラフである。  
 【図4】 カルシウムステアレートの結晶転移開始温度を求めるための示差熱分析による熱吸収グラフである。  
 【図5】 マグネシウムステアレートの結晶転移開始温度を求めるための示差熱分析による熱吸収グラフである。

【図6】 本発明のクリーニング剤が適用される画像形成装置の一例を示す概略構成図である。  
 【図7】 実施例3で作成した金属石炭酸微粒子の2000倍のSEM写真である。  
 【図8】 実施例3で作成した金属石炭酸微粒子の5000倍のSEM写真である。  
 【図9】 実施例3で作成した金属石炭酸微粒子の15000倍のSEM写真である。  
 【図10】 比較例4で作成した金属石炭酸微粒子の2000倍のSEM写真である。

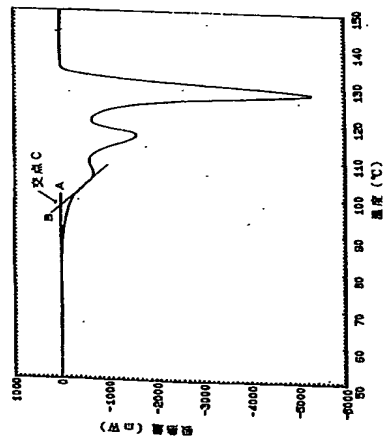
【図3】



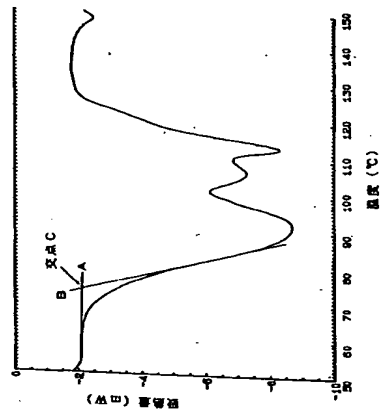
【図6】



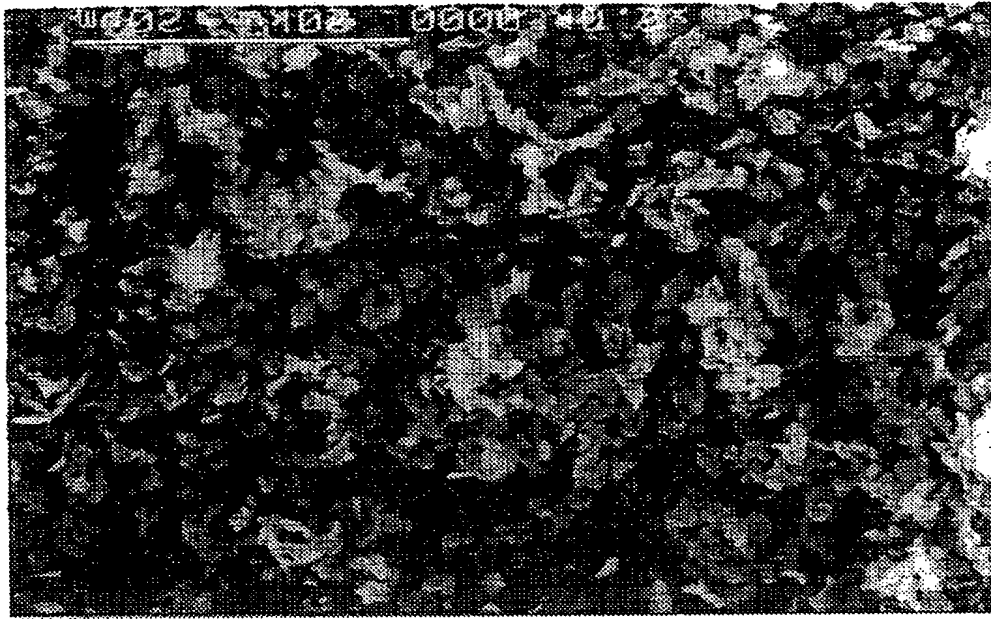
【図4】



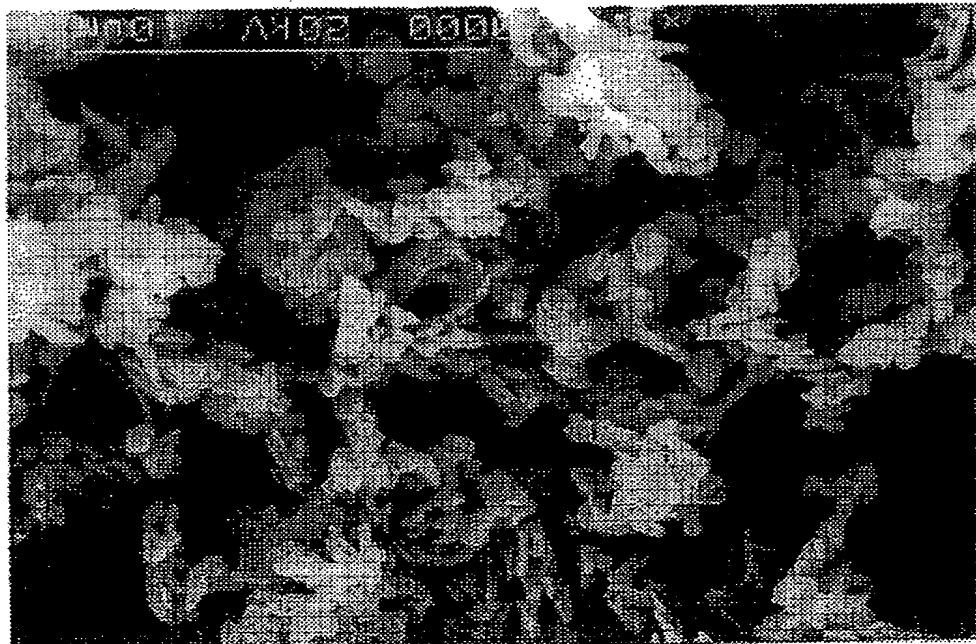
【図5】



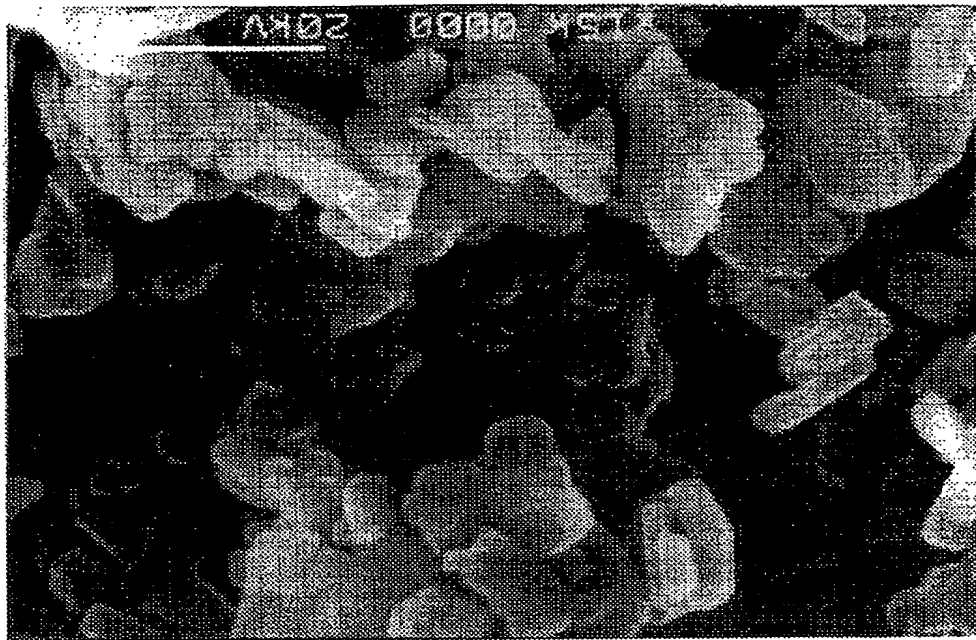
【図7】



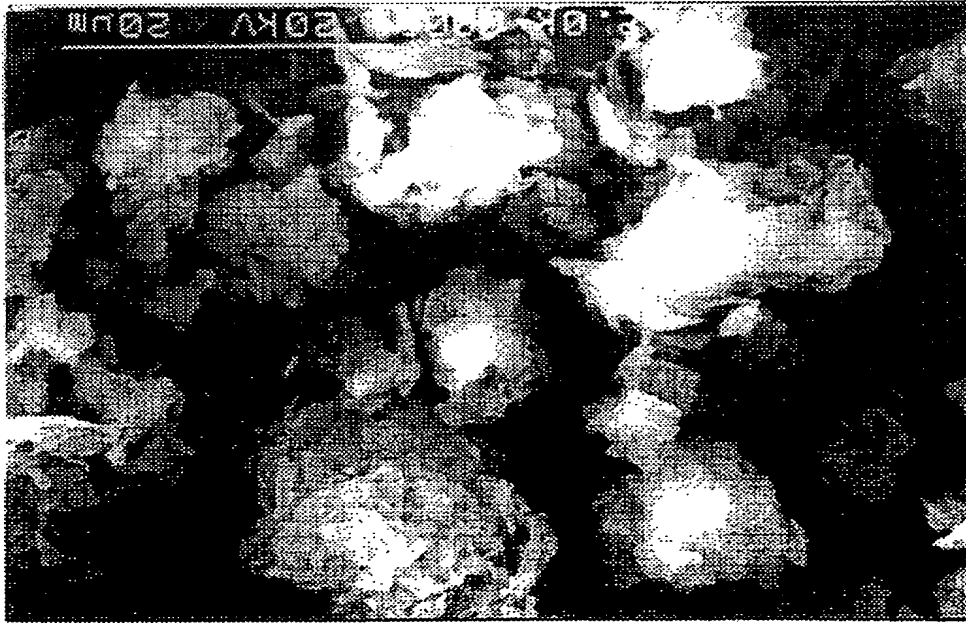
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 特開平10-72816  
(32) 優先日 平10(1998) 3月20日  
(33) 優先権主張国 日本(JP)

BEST AVAILABLE COPY